

PCT/JP 99/00936  
26.02.99

ETW

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 APR 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第048019号

出 願 人

Applicant (s):

ステラケミファ株式会社

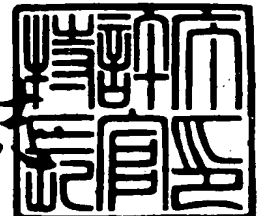
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 建 彦



出証番号 出証特平11-3019497

【書類名】 特許願

【整理番号】 HCl005

【提出日】 平成10年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23F 1/00

【発明の名称】 微細加工表面処理剤

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市海山町7丁227番地 ステラ ケミファ株式会社内

【氏名】 菊山 裕久

---

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市海山町7丁227番地 ステラ ケミファ株式会社内

【氏名】 宮下 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市海山町7丁227番地 ステラ ケミファ株式会社内

【氏名】 藪根 辰弘

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

【氏名】 大見 忠弘

【特許出願人】

【識別番号】 000162847

【氏名又は名称】 ステラ ケミファ株式会社

【代表者】 深田 純子

【代理人】

【識別番号】 100088096

【弁理士】

【氏名又は名称】 福森 久夫

【電話番号】 03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722036

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微細加工表面処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0.1 重量%より少ないフッ酸と、47 重量%以下かつ 40 重量%より多いフッ化アンモニウムと、を含有することを特徴とする微細加工表面処理剤。

【請求項 2】 フッ酸溶液にアンモニアガスを溶解させて調製したことを特徴とする請求項 1 に記載の微細加工表面処理剤。

【請求項 3】 界面活性剤を 0.001~1 重量%含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の微細加工表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は微細加工表面処理剤に関し、更に詳しくは半導体素子製造時の酸化物を微細加工するため湿式で洗浄する目的、及び表面又は微細加工された半導体素子表面を洗浄する目的に利用して極めて有効である表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の湿式プロセスにおいて、ウエハ表面及び微細加工表面のクリーニング・エッチング及びパターニングの清浄化・精密化・高度化は、集積回路の進展と共に益々必要性が高まっている。HF 及びフッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 混合溶液 (バッファードフッ酸) は共にこのプロセスの重要不可欠の微細加工表面処理剤として、クリーニング・エッチング及びパターニングの目的に使用されているが、サブミクロンの超高集積化のために、その高性能化と高機能化が必要となってきた。

【0003】

特に高集積化が進むにつれて、コンタクトホールサイズも  $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.18\mu\text{m}$  と微細になってきている。また、配線数、及び工程数も増加している。更に層間絶縁膜に関しても従来の CVD 膜の他、有機系の TEOS 膜が使用されている

。このTEOS膜を使用する場合は500℃～800℃の熱処理工程が行われているが、微細化が進み、配線幅や材料が限定される1 Gbit-DRAMになると熱処理温度はトランジスタ周りで500℃程度、層間絶縁膜付近で250～300℃以下に抑える必要がある。そして熱処理温度を下げると、CVD系酸化膜、TEOS膜等はHF系の薬液に対してエッチングレートが非常に速くなることになる。

## 【0004】

また、コンタクトホールをドライエッチング処理する際、例えば0.18  $\mu\text{m}$ 径で深さが1～2  $\mu\text{m}$ のドライエッチングを行う際、寸法精度、エッチング形状を優先するため、コンタクトホール底部のダメージを考慮せずドライエッチングしているのが現状である。この結果、ホール底部の基板やポリSi膜はダメージを受け、特に基板表面の20 nm程度はアモルファスシリコンに近づいている。また、更にその下部30 nm近くはドライエッチングのガス種であるCF系がイオン注入された様にドーピングされている。このダメージを除去するため、あるいはレジストを除去する際に洗浄工程がますます重要となり、例えばRCA洗浄が必要不可欠となるが、その一方このような洗浄を行うと自然酸化膜が形成されるため、その除去方法が問題となる。

## 【0005】

従来、このような自然酸化膜除去は希HF、バッファードフッ酸 (BHF) が主に用いられていた。BHFの場合、例えば、100:1BHF (40% $\text{NH}_4\text{F}$ :50%HF=100:1) のように、熱酸化膜に対するエッチレートが25℃で10 nm/min程度の薬液が使用されてきていた。

## 【0006】

しかしながら、熱処理温度が低い酸化膜 (TEOS膜等) に開口したコンタクトホール底部の自然酸化膜を除去する場合は、熱処理温度が低い側壁のTEOS膜等のエッチレートが極めて速くなるため、0.25  $\mu\text{m}$ 径のホールが洗浄後には0.5  $\mu\text{m}$ まで広がる場合があった。すなわち、希HFや100:1BHFでは、ホール径を広げず、自然酸化膜を除去する事は実際上困難であった。そのため、従来、0.2  $\mu\text{m}$ のホール径でパターンニングし、エッチングによる拡がりを前もってマージンとしてをもって設計している。しかしながら、微細化がさらに進み、0.18、0.15  $\mu\text{m}$ のデザ

インルールではそのマージンも許されるものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、コンタクトホール底部に形成された自然酸化膜を除去するには、自然酸化膜のエッチング速度と側壁(CVD, TEOS等)のエッチング速度の選択比を大きく取ることが必要である。すなわち、自然酸化膜だけを除去できることが最も望ましい。しかしながら、実際は自然酸化膜のエッチング速度は、CVD膜やTEOS膜と比べて大きいため、また量産工場でのプロセスを考えると、自然酸化膜除去にかかる時間は可能な限り短時間が良いとは限らない。なぜなら、ウェットステーションでウエハが処理される場合、8インチウエハの場合は一度に25枚入りのカセットで処理されるバッチ式が主流である。この際のウエハカセットがエッチング槽から純水槽へ搬送される時間が問題となる。従って、機械的に制御管理できる3.0秒～1分程度が望ましい。すなわち、自然酸化膜除去にかかる時間が10秒程度とすると、ウエハが処理液と接する時間は、完全に除去するためのオーバーエッチ時間及び搬送時間を考慮すると、結局1分程度となる。結果としてコンタクトホール側壁部分も同じ時間エッチングされることになる。

【0008】

この課題を解決するキーポイントはエッチング時間を1分前後と固定し、この範囲のエッチング時間で自然酸化膜のエッチング速度を可能な限り遅くし、CVD系酸化膜やTEOS膜との選択比を小さくすることであり、かかる表面処理剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の微細加工表面処理剤は、0.1重量%より少ないフッ酸と、47重量%以下かつ40重量%より多いフッ化アンモニウムと、を含有することを特徴とする。

【0010】

次に上記の通り各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。

従来の微細加工処理剤、特にバッファードフッ酸は40%の $\text{NH}_4\text{F}$ と50%

H F の混合によって製造されるため、 $\text{NH}_4\text{F}$  濃度の上限は40%であった。

#### 【0011】

本発明はバッファードフッ酸の製造方法を $\text{NH}_3$ ガスとH Fを混合することで $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度を従来の40%以上の高濃度に製造できる方法確立し、 $\text{NH}_4\text{F}$ が高濃度であれば上記CVD膜、TEOS膜のエッチング速度を遅くし、且つ自然酸化膜の除去性能が十分であることを見いだした。しかしながら45%以上になると薬液より結晶が析出し、エッチング反応が進行し難くなり、またバラツキが生じやすくなるため通常使用する $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度は上限45%が好ましい。

#### 【0012】

本発明の微細加工表面処理剤には、界面活性剤を0.001~1重量%含有させるのが好ましい。レジスト間隔が0.5 $\mu\text{m}$ 程度あるいはそれ以下になると微細加工表面処理剤が酸化膜に濡れ難くなるため、酸化膜のエッチングの均一性が低下するが、界面活性剤を添加することにより、レジスト表面への濡れ性を改善し、シリコン酸化膜のエッチング均一性が一層向上する。また、Si表面が露出する場合には、界面活性剤により表面の荒れが抑えられ、より高性能なデバイスが実現可能となる。0.001より低濃度では添加の効果は殆ど認められず、また1%以上では効果は同じである。

#### 【0013】

本発明の界面活性剤としては、脂肪族アミン( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ;  $n=7\sim14$ )、脂肪族カルボン酸( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ;  $n=5\sim11$ )、脂肪族アルコール( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ;  $n=6\sim12$ )が好適に用いられる。特に、これら三種の界面活性剤の少なくとも1種を配合するのが好ましく、 $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度、H F濃度により選択して用いるのが好ましい。また、これら界面活性剤の炭素鎖部は直鎖状でも、イソ構造(分岐状)でもよい。

#### 【0014】

本発明の微細加工表面処理剤の作製法は、上述したように、 $\text{NH}_3$ ガスをH F水溶液に吸収させる方法( $\text{NH}_3$ ガスをH F溶液に吸収させて高濃度 $\text{NH}_4\text{F}$ を製造し、これを50% H Fと所望の割合に混合する方法でもよい)の他、高純度の $\text{NH}_4\text{F}$ 粉体をH Fに溶解する方法、 $\text{NH}_3$ ガスを超純水に吸収させ、高濃度で高

純度の $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液を製造し、これと50%HFと混合する方法、等が挙げられるが、 $\text{NH}_3$ ガスをHF水溶液に吸収させる方法は、より高純度のものが得られるため最も好ましい。

## 【0015】

しかし、 $\text{NH}_4\text{F}$ が飽和濃度以上になると、結晶が析出してしまう。一旦、結晶が析出すると、温度を数度程度あげる程度では、一様な溶液には戻りにくいという問題がある。この結晶は、パーティクルとしてエッチングむら等のバラツキを生じるため除去する必要がある。

## 【0016】

なお、界面活性剤を添加することにより、たとえ結晶が析出しても、結晶のパーティクルがウエハ表面に付着するのを防止することができる。

本発明の微細加工表面処理剤は、次のような酸化膜内に形成したコンタクトホール内のSi表面に生成する自然酸化膜の除去等に好適に用いられる。また、以下の酸化膜において熱処理の有無は問わない。

## 【0017】

熱酸化膜（ドライ酸化膜，ウェット酸化膜）

CVD酸化膜：ノンドープ

CVD酸化膜：PSG膜（Pドープ 1～8重量%）

CVD酸化膜：BSG膜（Bドープ 1～8重量%）

CVD酸化膜：AsSG膜（Asドープ 1～8重量%）

CVD酸化膜：BPSG膜（B，Pドープ 各1～8重量%

イオン注入によるAsSG膜（Asドープ 1～8重量%）

イオン注入によるPSG膜（Pドープ 1～8重量%）

及びTEOS膜：ノンドープ膜

TEOS膜：ノンドープ膜

ドープドTEOS膜：B，Pドープ膜 各1～8重量%

## 【0018】

## 【実施例】

以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例



に限定されることはない。

【0019】

(実施例1)

熱酸化膜、プラズマTEOS(PL-TEOS)膜及び自然酸化膜を例に取り、薬液組成とエッチング速度を調査した結果の一例を表1に示す。

【0020】

なお、本実施例において、熱酸化膜は、1000℃で、パイロジェニック酸化( $H_2:O_2=1:1$ )により形成した。また、PL-TEOS膜は、プラズマCVD法により、TEOS( $Si(OC_2H_5)_4$ )及び酸素ガスを用いて、400℃で形成した。自然酸化膜は、9.8% $H_2SO_4$ と31% $H_2O_2$ の混合溶液(4:1)に浸漬して形成した。

【0021】

一方、エッチング速度は以下のようにして求めた。

熱酸化膜及びCVD系、TEOS系酸化膜は光学式膜厚測定装置を使用して、薬液浸漬前後で膜厚を測定し、浸漬時間と膜厚減少量よりエッチング速度を算出した。

【0022】

自然酸化膜は浸漬前の膜厚は光学式で測定し、ウェハ浸漬時間を3秒、5秒、10秒・・・と変化させ、その際のウェハの撥水状態を観察することで自然酸化膜の除去確認を行い、これからエッチング速度を算出した。

【0023】

ここで、自然酸化膜の膜厚とは、熱酸化膜と自然酸化膜についてのESCAのSiピーク強度とエリプソメータ測定膜厚との比較から、熱酸化膜の膜厚に換算した値である。

【0024】

【表1】

薬液組成		エッチング速度(nm/min)at 25℃		
HF濃度	$NH_4F$ 濃度	熱酸化膜	PL-TEOS	自然酸化膜
0.5	39.6	9.0	15.0	45.0

0.25	39.8	5.1	9.0	28.0
0.12	41.0	3.0	6.0	13.0
0.10	41.0	2.8	4.5	9.0
0.09	39.9	2.7	5.5	11.0
0.09	17.0	2.6	9.5	36.0
0.09	40.01	2.5	8.5	9.2
0.03	45.0*	2.0	3.0	6.0
0.001	45.0*	0.2	0.5	1.0

\*) 薬液の組成は25℃では結晶が析出するため、35℃でのエッチングデータを示した。

#### 【0025】

表1から明らかなように、HF濃度0.1重量%以下かつ $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度40重量%より高濃度の薬液を用いると、自然酸化膜とPL-TEOS膜又は熱酸化膜とのエッチング速度が近づくことがわかる。

#### 【0026】

##### (実施例2)

熱酸化膜とTEOS-BPSG膜、自然酸化膜を例に取り、薬液組成とエッチング速度を実施例1と同様にして調査した一例を表2に示す。自然酸化膜、熱酸化膜は実施例1と同様にして形成した。

#### 【0027】

また、TEOS-BPSG膜は、常圧CVD法によりTEOS、 $\text{O}_3$ 、TMOP ( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ )、 $\text{TM B}((\text{CH}_3\text{O})_3\text{B})$ を用いて、400℃で形成した。

#### 【0028】

##### 【表2】

薬液組成		エッチング速度(nm/min)at 25℃		
HF濃度	$\text{NH}_4\text{F}$ 濃度	熱酸化膜	TEOS-BPSG膜	自然酸化膜

0.5	39.6	9.0	36.1	45.0
0.25	39.8	5.1	22.8	28.0
0.12	41.0	3.0	11.9	13.0
0.10	41.0	2.8	6.6	9.0
0.09	39.9	2.7	9.5	11.0
0.09	17.0	2.6	27.4	36.0
0.09	40.01	2.5	8.5	9.2
0.03	42.0	1.5	2.5	4.5
0.001	42.0*	0.1	0.3	0.6

【0029】

表2から明らかなように、HF濃度0.1重量%以下かつ $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度40重量%より高濃度の薬液を用いると、自然酸化膜とTEOS-BPSG膜又は熱酸化膜とのエッチング速度が近づくことがわかる。

【0030】

(実施例3)

シリコンウエハ上に $\text{O}_3$ -TEOS膜、PL-TEOS膜を1 $\mu\text{m}$ 形成し、フォトリソグラフィ及びドライエッチングにより、0.5 $\mu\text{m}$ のコンタクトホールを形成した。続いて、レジスト剥離、RCA洗浄を行い、その後表3に示す種々の薬液に1分接触させて自然酸化膜(10nm)を除去した。

【0031】

処理後のコンタクトホール径をSEMにより観測した。結果を表3に示す。

なお、 $\text{O}_3$ -TEOS膜は、常圧CVD法により、TEOS及び $\text{O}_3$ を用いて350℃で形成した。

【0032】

【表3】

薬液組成		コンタクトホールサイズ( $\mu\text{m}$ )		
HF濃度	$\text{NH}_4\text{F}$ 濃度	初期値	PL-TEOS膜	$\text{O}_3$ -TEOS膜

0.5	39.6	0.5	0.53	0.60
0.25	39.8	0.5	0.52	0.55
0.12	41.0	0.5	0.51	0.52
0.10	41.0	0.5	0.51	0.51
0.09	39.9	0.5	0.51	0.52
0.09	17.0	0.5	0.52	0.57
0.09	41.0	0.5	0.50	0.51
0.03	42.0	0.5	0.50	0.50
0.001	45.0	0.5	0.50	0.50

【0033】

表3が示すように、HF濃度0.1重量%以下かつNH<sub>4</sub>F濃度40重量%を超える薬液を用いることにより、O<sub>3</sub>-TEOS膜又はPL-TEOS膜に形成されたコンタクトホールの広がりを抑え、設計通りのホール径を得ることができることが分かった。

【0034】

(実施例4)

実施例3と同様にして、0.25  $\mu$ mのコンタクトホールを形成し、種々の薬液で自然酸化膜を除去した後の、コンタクトホール径をSEMで観測した。結果を表4に示す。

【0035】

【表4】

薬液組成		コンタクトホールサイズ ( $\mu$ m)		
HF濃度	NH <sub>4</sub> F濃度	初期値	PL-TEOS膜	O <sub>3</sub> -TEOS膜
0.5	39.6	0.25	0.28	0.33
0.25	39.8	0.25	0.27	0.30
0.12	41.0	0.25	0.26	0.28

0.10	41.0	0.25	0.25	0.26
0.09	39.9	0.25	0.26	0.27
0.09	17.0	0.25	0.27	0.32
0.09	41.0	0.25	0.25	0.26
0.03	42.0	0.25	0.25	0.25
0.001	45.0	0.25	0.25	0.25

【0036】

表4が示すように、HF濃度0.1重量%以下かつ $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度40重量%を超える薬液を用いることにより、コンタクトホール径が $0.25\mu\text{m}$ の場合であっても、コンタクトホールの広がりを抑え、設計通りのホール径を得ることができることが分かった。

【0037】

【発明の効果】

本発明の微細加工表面処理剤により、コンタクトホール側壁酸化膜のエッチングを抑制しながら、コンタクトホール底部に生成した自然酸化膜を除去することが可能となる。

即ち、本発明の微細加工表面処理剤により、自然酸化膜の除去する場合は、ホール径の広がりを5%以下と、フォトリソ工程のバラツキ範囲内に抑えることが可能となる。この結果、微細加工後の処理工程が容易になり、加工寸法のマージンが確保され、結果として半導体製造歩留まりの向上を達成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、コンタクトホール底部に生成した自然酸化膜を、ホール径の広がりを抑えて、除去することが可能な微細加工表面処理剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 0.1重量%より少ないフッ酸と、47重量%以下かつ40重量%より多いフッ化アンモニウムと、を含有することを特徴とする。また、界面活性剤を0.001～1重量%含むのが好ましい。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000162847

【住所又は居所】

大阪市西区西本町2丁目3番6号（山岡ビル）

【氏名又は名称】

ステラケミファ株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100088096

【住所又は居所】

東京都千代田区九段南4-5-11 富士ビル2階

【氏名又は名称】

福森 久夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000162847]

1. 変更年月日

1997年 9月16日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪市西区西本町2丁目3番6号(山岡ビル)

氏 名

ステラケミファ株式会社